



⑉ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 42 43 272 A 1**

⑥ Int. Cl.⁵:
C 08 L 83/04
C 08 J 3/03
B 01 F 17/42
B 01 F 17/34
C 10 M 173/02
D 08 M 15/643
B 01 D 19/04
A 61 K 7/48

DE 42 43 272 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 42 43 272.3
㉑ Anmeldetag: 21. 12. 92
㉒ Offenlegungstag: 23. 6. 94

㉑ Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

㉒ Erfinder:
Förster, Thomas, Dr., 4008 Erkrath, DE; Claas,
Marcus, 4010 Hilden, DE; Block, Christian, Dr., 5000
Köln, DE; Wollenweber, Horst-Werner, Dr., 4000
Düsseldorf, DE; Sladek, Hans-Jürgen, 4150 Krefeld,
DE

⑤④ **Verfahren zur Herstellung von Öl-in-Wasser-Emulsionen**

⑤⑦ Öl-in-Wasser-Emulsionen auf Basis von Siliconölen lassen sich dadurch herstellen, daß man
(A) 10 bis 90 Gew.-% eines Siliconöls, das in Wasser und in Gegenwart eines Anlagerungsproduktes von 4 Mol Ethylenoxld an 1 Mol Kokosfettalkohol (C_{12/14}-Alkohol), das unter Verwendung von hydrophobiertem Hydrotalcit als Ethoxylierungskatalysator hergestellt wurde, kein Phaseninversionsverhalten zeigt, mit
(B) 0,5 bis 30 Gew.-% eines nichtionischen Emulgators mit einem HLB-Wert von 8 bis 18 und
(C) 0 oder 0,1 bis 30 Gew.-% eines Co-Emulgators aus der Gruppe der Fettalkohole mit 12 bis 22 C-Atomen oder der Partialester von Polyolen mit 3 bis 6 C-Atomen mit Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und
(D) 1 bis 50 Gew.-% einer speziellen Siliconöl-freien nichtionischen organischen Verbindung, die mindestens einen Alkylrest mit 6 bis 22 C-Atomen enthält
in Gegenwart von 8 bis 85 Gew.-% Wasser bei einer Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes des Gemisches aus den Komponenten (A) bis (D) emulgiert und die Emulsion auf eine Temperatur innerhalb oder oberhalb des Phaseninversionstemperaturbereichs erhitzt - oder die Emulsion bei dieser Temperatur herstellt - und dann die Emulsion auf eine Temperatur unterhalb des Phaseninversionstemperaturbereichs abkühlt und gegebenenfalls mit Wasser weiter verdünnt.

DE 42 43 272 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Öl-in-Wasser-Emulsionen von Siliconölen unter Bedingungen, die zu feindispersen und langzeitstabilen Emulsionen führen.

Es ist bekannt, daß Öl-in-Wasser-Emulsionen, fortan O/W-Emulsionen genannt, die mit geeigneten nichtionischen Emulgatoren hergestellt und stabilisiert sind, beim Erwärmen eine Phaseninversion erleiden. Unter diesem Vorgang der Phaseninversion ist zu verstehen, daß bei höheren Temperaturen die äußere, wäßrige Phase zur inneren Phase wird. Dieser Vorgang ist in der Regel reversibel, das heißt, daß sich beim Abkühlen wieder der ursprüngliche Emulsionstyp zurückbildet. Es ist auch bekannt, daß die Lage der Phaseninversionstemperatur von vielen Faktoren abhängt, zum Beispiel von der Art und dem Phasenvolumen der Ölkomponente, von der Hydrophilie und der Struktur des Emulgators oder der Zusammensetzung des Emulgatorsystems, vergleiche zum Beispiel K. Shinoda und H. Kunieda in Encyclopedia of Emulsion Technology, Volume I, P. Becher (Hrsg.), Verlag Marcel Dekker, New York 1983, S. 337 ff. Es ist auch bekannt, daß O/W-Emulsionen, die bei oder wenig oberhalb der Phaseninversionstemperatur hergestellt werden, besonders feindispers sind und sich durch Langzeit-Stabilität auszeichnen. Demgegenüber sind solche Emulsionen, die unterhalb der Phaseninversionstemperatur hergestellt werden, weniger feinteilig, vergleiche S. Friberg, C. Solans, J. Colloid Interface Science 1978 [66] 367 f.

F. Schambil, F. Jost und M. J. Schwuger berichten in "Progress and Colloid and Polymer Science" 1987 [73] 37 über die Eigenschaften kosmetischer Emulsionen, die Fettalkohole und Fettalkoholpolyglykolether enthalten. Dabei beschreiben sie, daß Emulsionen, die oberhalb der Phaseninversionstemperatur hergestellt wurden, eine niedrige Viskosität und eine hohe Lagerstabilität aufweisen.

In den genannten Druckschriften werden jedoch nur Emulsionen beschrieben, deren Ölphase ganz oder überwiegend aus Kohlenwasserstoffen besteht. Demgegenüber ist über entsprechende Emulsionen, deren Ölkomponente aus einem Siliconöl besteht, wenig bekannt.

Z. B. erwähnen K. Shinoda und S. Friberg, daß bestimmte Polymethylphenylsiloxane das Phänomen der Phaseninversion zeigen (vergl. "Emulsions and Solubilization"; Wiley; New York 1986; S. 97 f).

H. Katayama et al. befassen sich in einem Übersichtsartikel mit Mikroemulsionen, die polymere Öle enthalten (vergl. "Journal of Colloid and Interface Science", 1992, 153, 429—436). Sie stellen einleitend fest, daß auf dem Gebiet der Mikroemulsionen auf Basis polymerer Öle bislang kaum Untersuchungsergebnisse vorliegen (a. a. O. S. 429). Da Siliconöle zu der angesprochenen Gruppe der polymeren Öle zählen und in hohem Maße in Kosmetika, Schmiermitteln, etc. verwendet werden, stellen die Autoren fest, daß das Studium von Mikroemulsionen auf Basis von Siliconölen technisch bedeutsam ist (a. a. O. S. 429). Die Autoren berichten dann, daß ein System auf Basis von Wasser, dem N,N-Dimethylethanolammoniumsalz von Myristinsäure (Emulgator) und Polydimethylsiloxan keine Mikroemulsionen bilden, selbst dann nicht, wenn die Konzentration des Emulgators 30 Gew.-% beträgt. Modifiziert man jedoch Polydimethylsiloxan chemisch derart, daß das Molekül NH_2 -Gruppen enthält, so sind Mikroemulsionen zugänglich (a. a. O. S. 433).

Die Ergebnisse von Katayama et al. sind jedoch für die Praxis unbrauchbar, wenn es um die Bildung von Mikroemulsionen von Siliconölen geht, die nicht durch die Einführung von Aminogruppen substituiert sind. Die Herstellung von O/W-Emulsionen auf Basis von Siliconölen durch das Phaseninversions-Verfahren ist daher für viele — auch technisch wichtige — Silicone ein ungelöstes Problem.

Auch die Anmelderin hat beobachtet, daß Siliconöle nur zum Teil im Temperaturbereich bis 100 °C dem Phaseninversions-Verfahren zur Bildung von O/W-Emulsionen zugänglich sind.

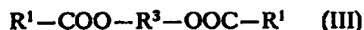
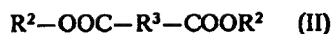
Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Herstellung von O/W-Emulsionen auf Basis von Siliconölen zu entwickeln. Insbesondere sollte ein Verfahren bereitgestellt werden, mit dem O/W-Emulsionen auf Basis linearer Siloxane und insbesondere von Polydimethylsiloxan zugänglich sind.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß O/W-Emulsionen auf Basis von Siliconölen und nichtionischen Emulgatoren sich dadurch herstellen lassen, daß man eine Mischung aus Siliconöl, nichtionischem Emulgator und einer speziellen Siliconöl-freien nichtionischen organischen Verbindung auf eine Temperatur innerhalb oder oberhalb des Phaseninversions-Temperaturbereiches erhitzt — oder die Emulsion bei dieser Temperatur herstellt — und dann die Emulsion auf eine Temperatur unterhalb des Phaseninversion-Temperaturbereiches abkühlt und gegebenenfalls mit Wasser weiterverdünn. Fakultativ kann neben dem nichtionischen Emulgator noch ein spezieller Co-Emulgator verwendet werden.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Öl-in-Wasser-Emulsionen von Siliconölen, wobei man

- (A) 10 bis 90 Gew.-% eines Siliconöls, das in Wasser und in Gegenwart eines Anlagerungsproduktes von 4 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Kokosfettalkohol ($\text{C}_{12/14}$ -Alkohol), das unter Verwendung von hydrophobiertem Hydrotalcit als Ethoxylierungskatalysator hergestellt wurde, kein Phaseninversions-Verhalten zeigt, mit
 - (B) 0,5 bis 30 Gew.-% eines nichtionischen Emulgators mit einem HLB-Wert von 8 bis 18 und
 - (C) 0 oder 0,1 bis 30 Gew.-% eines Co-Emulgators aus der Gruppe der linearen Fettalkohole mit 12 bis 22 C-Atomen oder der Partialester von Polyolen mit 3 bis 6 C-Atomen mit Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und
 - (D) 1 bis 50 Gew.-% einer Siliconöl-freien nichtionischen organischen Verbindung, die mindestens einen Alkylrest mit 6 bis 22 C-Atomen enthält und ausgewählt ist aus der Gruppe
- d1) der Mono- und/oder Diester der allgemeinen Formeln (I), (II) und (III)





worin R^1 eine Alkylgruppe mit 8 bis 22 C-Atomen und R^2 eine Alkylgruppe mit 3 bis 22 C-Atomen und R^3 Alkylengruppen mit 2 bis 16 C-Atomen bedeuten und die mindestens 11 und höchstens 40 C-Atome enthalten, 5

d2) der Ester von drei- und mehrwertigen Alkoholen mit insgesamt 27 bis 69 C-Atomen,

d3) der Dialkylether der allgemeinen Formel (IV)



worin die Reste R^4 und R^5 unabhängig voneinander eine Alkylgruppe mit 8 bis 22 C-Atomen bedeuten, wobei die Alkylgruppen gesättigt oder ungesättigt, geradkettig oder verzweigt sein können, mit der Maßgabe, daß die Gesamtzahl der C-Atome pro Ethermolekül im Bereich von 16 bis 36 liegt, 15

d4) der flüssigen Kohlenwasserstoffe mit 5 bis 30 C-Atomen,

d5) der Guerbet-Alkohole der allgemeinen Formel (V)



worin die Reste R^6 und R^7 unabhängig voneinander eine Alkylgruppe mit 6 bis 12 C-Atomen bedeuten, mit der Maßgabe, daß die Gesamtzahl der C-Atome pro Alkoholmolekül im Bereich von 16 bis 24 liegt, 20

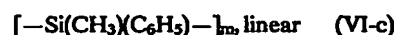
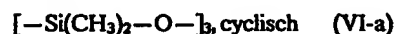
in Gegenwart von 8 bis 85 Gew.-% Wasser bei einer Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes des Gemisches aus den Komponenten (A) bis (D) emulgiert und die Emulsion auf eine Temperatur innerhalb oder oberhalb des Phaseninversions-Temperaturbereichs erhitzt — oder die Emulsion bei dieser Temperatur herstellt — und dann die Emulsion auf eine Temperatur unterhalb des Phaseninversionstemperaturbereichs abkühlt und gegebenenfalls mit Wasser weiter verdünnt. 25

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, daß dabei O/W-Emulsionen auf Basis von Siliconölen zugänglich sind, ohne daß die Siliconöle dabei chemisch modifiziert werden müssen. 30

Der Name "Silicone" hat sich für die Substanzklasse der Silicium-Verbindungen der allgemeinen Formel (VI)



eingebürgert. Dabei gilt: $0 < n \leq 3$; $n \geq 2$; R = organischer Rest, besonders $-CH_3$. Die Struktur der Silicone kann demzufolge von der des Quarzes abgeleitet werden. Gemäß den IUPAC-Regeln werden Silicone auch als Organosiloxane bzw. Poly(organosiloxane) bezeichnet. Als Beispiele für Siloxane seien genannt: Hexamethylcyclotrisiloxan (VI-a), Polydimethylsiloxan (VI-b), Poly(methylphenylsiloxan) (VI-c), Poly(dimethylsiloxan-co-diphenylsiloxan) (VI-d) 35



Die Kombination der Strukturelemente ergibt lineare bzw. linear verzweigte Produkte (Öle), weitmaschige Netzwerke (Gummis) oder hochvernetzte Produkte (Harze). Die linearen und cyclischen Polyorganosiloxane bzw. deren alkylsubstituierte Derivate werden — der allgemein üblichen Nomenklatur folgend — (vergl. "Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie", 4. Auflage, Band 21, Weinheim 1982, Seite 512) als Siliconöle bezeichnet. 40

Als Siliconöle (A) eignen sich im Sinne der vorliegenden Erfindung alle diejenigen Vertreter dieser Stoffklasse, die sich in Wasser in Gegenwart eines Anlagerungsproduktes von 4 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Kokosfettalkohol ($C_{12/14}$ -Alkohol), das unter Verwendung von hydrophobiertem Hydrotalcit als Ethoxylierungskatalysator hergestellt wurde, nicht nach der Phaseninversions-Methode emulgieren lassen. Dabei läßt sich bei einem gegebenen Siliconöl durch einen einfachen Test schnell ermitteln, ob es der Emulgierung mittels der Phaseninversionsmethode zugänglich ist oder nicht. Dieser Test besteht darin zu prüfen, ob eine Test-Rezeptur aus 50

i) 10 Gew.-% eines Anlagerungsproduktes von 4 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Kokosfettalkohol ($C_{12/14}$ -Alkohol), das unter Verwendung von hydrophobiertem Hydrotalcit als Ethoxylierungskatalysator hergestellt wurde, 60

ii) 45 Gew.-% des zu prüfenden Siliconöls und

iii) 45 Gew.-% Wasser 65

herzustellen und zu prüfen, ob bei diesem System im Temperaturbereich bis 100 °C das Phänomen der Phaseninversion auftritt.

Die Siliconöle (A) werden in den erfindungsgemäßen O/W-Emulsionen in einer Menge von 10 bis 90 Gew.-% eingesetzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die Siliconöle ausgewählt aus den linearen Siliconen. Ein besonders bevorzugtes Siliconöl ist dabei Polydimethylsiloxan.

5 Als nichtionische Emulgatoren (B) geeignete Substanzen sind gekennzeichnet durch eine lipophile, bevorzugt lineare Alkyl- oder Acylgruppe und eine hydrophile, aus niedermolekularen Glycol-, Glucose- und Polyolethern gebildete Gruppe.

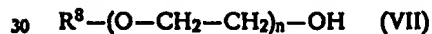
Die nichtionischen Emulgatoren (B) werden in den erfindungsgemäßen O/W-Emulsionen in einer Menge von 0,5 bis 30 Gewichtsteilen, vorzugsweise von 3 bis 20 Gewichtsteilen eingesetzt.

10 Als nichtionische Emulgatoren (B) eignen sich insbesondere Ethylenoxidanlagerungsprodukte an Fettalkohole mit 16–22 C-Atomen. Derartige Produkte sind handelsüblich. Die technischen Produkte stellen Gemische homologer Polyglycolether der Ausgangsfettalkohole dar, deren mittlerer Oxethylierungsgrad der angelagerten Molmenge an Ethylenoxid entspricht. Als Emulgatoren können auch Ethylenoxidanlagerungsprodukte an Partialester aus einem Polyol mit 3–6 C-Atomen und Fettsäuren mit 14–22 C-Atomen verwendet werden. 15 Solche Produkte werden z. B. durch Ethoxylierung von Fettsäurepartialglyceriden oder von Mono- und Di-Fettsäureestern des Sorbitans, z. B. von Sorbitanmonostearat oder Sorbitansesquioleat hergestellt. Die für das erfindungsgemäße Verfahren geeigneten Emulgatoren sollen einen HLB-Wert von 8 bis 18 aufweisen. Unter dem HLB-Wert (Hydrophil-Lipophil-Balance) soll ein Wert verstanden werden, der errechnet werden kann gemäß

$$\text{HLB} = \frac{100 - L}{5}$$

25 worin L der Gewichtsanteil der lipophilen Gruppen, d. h. der Fettalkyl- oder Fettacylgruppen in Prozent in den Ethylenoxidanlagerungsprodukten ist.

Bevorzugt eignen sich als Emulgatoren (B) Fettalkoholpolyglykolether (B1) der allgemeinen Formel (VII)



in der R^8 einen gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen und n eine ganze Zahl von 4 bis 50, vorzugsweise von 10 bis 30, bedeutet, sowie Anlagerungsprodukte von 4 bis 20 Mol Ethylenoxid an ein oder mehrere Fettsäurepartialglyceride (B2).

35 Unter Fettsäurepartialglyceriden (B2) von gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren mit 10 bis 20 C-Atomen sind dabei technische Gemische von Fettsäuremono-, di- und triglyceriden zu verstehen, die durch Veresterung von 1 Mol Glycerin mit 1 bis 2 Mol einer (C_{10-20})-Fettsäure oder durch Umesterung von 1 Mol eines (C_{10-20})-Fettsäuretriglycerids, z. B. von Rindertalg, Schweineschmalz, Palmöl, Sonnenblumenöl oder Sojaöl mit 40 0,5 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Handelsüblich sind zwei Typen von Partialglyceriden. Partialglyceride des Typs I enthalten 35 bis 60% Monoglyceride, 35 bis 50% Diglyceride und 1 bis 20% Triglyceride. Partialglyceride des Typs II werden durch Molekulardestillation aus solchen des Typs I hergestellt und enthalten 90 bis 96% Monoglyceride, 1 bis 5% Diglyceride und weniger als 1% Triglyceride (vergl. dazu: a) G. Schuster und W. Adams: Zeitschrift für Lebensmitteltechnologie, 1979, Band 30(6), S. 256–264; b) G. Schuster (Hrsg.) "Emulgatoren für Lebensmittel", Springer-Verlag, 1985). Die erfindungsgemäß verwendeten Fettsäurepartialglyceride sollen 45 bis 96% Monoglyceride, 1 bis 50% Diglyceride und 0,1 bis 20% Triglyceride enthalten.

Bevorzugt geeignet als Emulgatoren sind Anlagerungsprodukte von 10 bis 30 Mol Ethylenoxid an gesättigte Fettalkohole mit 12 bis 10 C-Atomen.

Zusätzlich zum Emulgator kann in vielen Fällen ein Co-Emulgator (C) zur Herstellung der Öl-in-Wasser- 50 Emulsionen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren nützlich sein. Als Coemulgatoren sind erfindungsgemäß solche vom Typ der linearen Fettalkohole mit 16–22 C-Atomen, z. B. Cetylalkohol, Stearylalkohol, Arachidylalkohol oder Behenylalkohol oder Gemische dieser Alkohole geeignet, wie sie bei der technischen Hydrierung von pflanzlichen und tierischen Fettsäuren mit 16–22 C-Atomen oder der entsprechenden Fettsäuremethylester erhalten werden. Weiterhin eignen sich als Coemulgatoren Partialester aus einem Polyol mit 3–6 C-Atomen 55 und Fettsäuren mit 14–22 C-Atomen. Solche Partialester sind z. B. die Monoglyceride von Palmitin- und/oder Stearinsäure, die Sorbitanmono- und/oder -diester von Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder von Mischungen dieser Fettsäuren, die Monoester aus Trimethylolpropan, Erythrit oder Pentaerythrit und gesättigten Fettsäuren mit 14–22 C-Atomen. Als Monoester werden auch die technischen Monoester verstanden, die durch Veresterung von 1 Mol Polyol mit 1 Mol Fettsäure erhalten werden und die ein Gemisch aus Monoester, 60 Diester und unverestertem Polyol darstellen.

Besonders gut eignen sich für das erfindungsgemäße Verfahren als Co-Emulgatoren Cetylalkohol, Stearylalkohol oder ein Glycerin-, Sorbitan- oder Trimethylolpropan-Monoester einer Fettsäure mit 14–22 C-Atomen oder Gemische dieser Stoffe.

Die Co-Emulgatoren (C) werden in den erfindungsgemäßen O/W-Emulsionen in einer Menge von 0 oder 0,1 65 bis 30 Gewichtsteilen, vorzugsweise von 1 bis 20 Gewichtsteilen eingesetzt.

Die nichtionische organische Verbindung (D) wird ausgewählt aus der Gruppe der Mono- und Diester (d1) der allgemeinen Formeln (I), (II) und (III), spezieller Ester von drei- und mehrwertigen Alkoholen (d2), der Dialkylether (c) der allgemeinen Formel (IV), der flüssigen Kohlenwasserstoffe (d4) mit 5 bis 30 C-Atomen sowie

spezieller Guerbet-Alkohole (d5).

Als Komponente (D) geeignete Mono- und Diester (d1) der Formeln (I), (II) und (III) sind als kosmetische und pharmazeutische Ölkomponten sowie als Gleit- und Schmiermittelkomponenten bekannt. Unter den Mono- und Diestern dieser Art kommt den bei Raumtemperatur (20 °C) flüssigen Produkten die größte Bedeutung zu. Geeignete Monoester (I) sind z. B. die Isopropylester von Fettsäuren mit 12–22 C-Atomen, wie z. B. Isopropylmyristat, Isopropylpalmitat, Isopropylstearat, Isopropyloleat. Andere geeignete Monoester sind z. B. n-Butylstearat, n-Hexyllaurat, n-Decyloleat, Isooctylstearat, Isononylpalmitat, Isononyl-isononanoat, 2-Ethylhexylpalmitat, 2-Ethylhexyl-laurat, 2-Hexyldecyl-stearat, 2-Octyldodecyl-palmitat, Oleyloleat, Oleylerucat, Erucyloleat sowie Ester, die aus technischen aliphatischen Alkoholgemischen und technischen aliphatischen Carbonsäuren erhältlich sind, z. B. Ester aus gesättigten und ungesättigten Fettalkoholen mit 12–22 C-Atomen und gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 12–22 C-Atomen, wie sie aus tierischen und pflanzlichen Fetten zugänglich sind. Geeignet sind auch natürlich vorkommende Monoester- bzw. Wachsester-Gemische, wie sie z. B. im Jojobaöl oder im Spermöl vorliegen.

Geeignete Dicarbonsäureester (II) sind z. B. Di-n-butyl-adipat, Di-n-butylsebacat, Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Di-(2-hexyldecyl)-succinat und Di-isotridecyl-acelaat. Geeignete Diolester (III) sind z. B. Ethylenglykol-dioleat, Ethylenglykol-di-isotridecanoat, Propylenglykol-di-(2-ethylhexanoat), Propylenglykol-di-isostearat, Propylenglykol-di-pelargonat, Butandiol-di-isostearat und Neopentylglykol-di-caprylat.

Als Komponente (D) gut geeignet sind ferner Ester von drei- und mehrwertigen Alkoholen (d2), insbesondere pflanzliche Triglyceride, z. B. Olivenöl, Mandelöl, Erdnußöl, Sonnenblumenöl oder auch die Ester des Pentaerythrits mit z. B. Pelargonsäure oder Ölsäure.

Als Fettsäuretriglyceride (d2) können natürliche, pflanzliche Öle, z. B. Olivenöl, Sonnenblumenöl, Sojaöl, Erdnußöl, Rapsöl, Mandelöl, Palmöl, aber auch die flüssigen Anteile des Kokosöls oder des Palmkernöls sowie tierische Öle, wie z. B. Klauenöl, die flüssigen Anteile des Rindertalg oder auch synthetische Triglyceride, wie sie durch Veresterung von Glycerin mit Fettsäuren mit 8–22 C-Atomen erhalten werden, z. B. Triglyceride von Caprylsäure-Caprinsäure-Gemischen, Triglyceride aus technischer Ölsäure oder aus Palmitinsäure-Ölsäure-Gemischen.

Bevorzugt eignen sich solche Mono- und Diester und Triglyceride für das erfindungsgemäße Verfahren, die bei Normaltemperatur von 20 °C flüssig sind, es können aber auch höherschmelzende Fette und Ester, die den angegebenen Formeln entsprechen, in solchen Mengen mitverwendet werden, daß die Mischung der Komponenten (D) bei Normaltemperatur flüssig ist.

Als Komponente (D) eignen sich ferner Dialkylether (d3) der allgemeinen Formel (IV), z. B. Di-n-octylether.

Als Komponente (D) geeignete flüssige Kohlenwasserstoffe (d4) sind vor allem Paraffinöle und synthetisch hergestellte Kohlenwasserstoffe, z. B. flüssige Polyolefine oder definierte Kohlenwasserstoffe, z. B. Alkylcyclohexane, wie z. B. das 1,3-Di-isooctylcyclohexan.

Als Komponente (D) eignen sich darüber hinaus Guerbet-Alkohole (d5) der allgemeinen Formel (V). Besonders bevorzugte Vertreter dieser Alkohole sind dabei 2-Hexyldecanol und 2-Octyldodecanol.

Die Komponente (D) wird in den erfindungsgemäßen O/W-Emulsionen in einer Menge von 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 30 Gew.-% und insbesondere von 5 bis 15 Gew.-% eingesetzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in der Weise durchgeführt werden, daß man zunächst die Phaseninversionstemperatur bestimmt, indem man eine Probe der auf übliche Weise hergestellten Emulsion unter Verwendung eines Leitfähigkeitsmeßgerätes erhitzt und die Temperatur bestimmt, bei der die Leitfähigkeit stark abnimmt. Die Abnahme der spezifischen Leitfähigkeit der zunächst vorhandenen Öl-in-Wasser-Emulsion nimmt üblicherweise über einen Temperaturbereich von 2–8 °C von anfänglich über 1 Millisiemens pro cm (mS/cm) auf Werte unter 0,1 mS/cm ab. Dieser Temperaturbereich wird hier als Phaseninversions-Temperaturbereich (PIT-Bereich) bezeichnet.

Nachdem der PIT-Bereich bekannt ist, kann man das erfindungsgemäße Verfahren entweder in der Weise durchführen, daß man die zunächst wie üblich hergestellte Emulsion nachträglich auf eine Temperatur erhitzt, die innerhalb oder oberhalb des Phaseninversions-Temperaturbereichs liegt, oder in der Weise, daß man bereits bei der Herstellung der Emulsion eine Temperatur wählt, die innerhalb oder oberhalb des Phaseninversions-Temperaturbereichs liegt. Es ist auch möglich ein wasserfreies oder wasserarmes Konzentrat bei der Phaseninversions-Temperatur mit heißem oder kaltem Wasser zu verdünnen (Heiß-Heiß- oder Heiß-Kalt-Verfahren).

Öl-in-Wasser-Emulsionen, wie sie nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhalten werden, finden Anwendung z. B. als Haut- und Körperpflegemittel, als Schmiermittel, Antischaummittel oder als Textil- und Faserhilfsmittel. Besonders bevorzugt ist das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung emulsionsförmiger Antischaummittel geeignet.

Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung und sind nicht einschränkend zu verstehen.

Beispiele

1. Allgemeines

1.1. Abkürzungen/Konventionen

In den Kopfzeilen der Tabellen 2 und 3 sind die Beispiele mit B1 bis B7, der Vergleich mit V1 kenntlich gemacht. Tabelle 1 enthält in der Kopfzeile die Angabe T1 bis T7, um deutlich zu machen, daß sich diese Tabelle auf exemplarische Test-Rezepturen bezieht, bei denen ermittelt worden ist, ob ein gegebenes Siliconöl das Phänomen der Phaseninversion zeigt oder nicht.

In den Tabellen 1 bis 3 ist:

- (a) die Menge der verwendeten Substanzen stets in Gew.-%,
 (b) der PIT-Bereich durch eine untere und obere Temperatur angegeben.

1.2. Verwendete Substanzen

a) Siliconöle (A)

DC 200: Polydimethylsiloxan (Fa. Dow Corning); das Produkt ist mit unterschiedlichen Viskositäten erhältlich.

DC 344: Polydimethylcyclsiloxan (Fa. Dow Corning)

DC 345: Polydimethylcyclsiloxan (Fa. Dow Corning)

DC 556: Tris(trimethylsiloxy)phenylsilan (Fa. Dow Corning)

Baysilon M 100: Polydimethylsiloxan (Fa. Bayer)

Baysilon AK 250: Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 250 mPa · s (Fa. Wacker)

VP 1132: Siliconöl-Compound (Fa. Wacker)

b) nichtionische Emulgatoren (B)

Eumulgin B1: Anlagerungsprodukt von 12 mol Ethylenoxid an 1 mol Cetostearylalkohol; CTFA-Bezeichnung: Ceteareth-12 ("Eumulgin B1"; Fa. Henkel/Düsseldorf)

C_{12/14} + 4 EO (NRE): Anlagerungsprodukt von 4 mol Ethylenoxid an 1 mol Kokosfettalkohol (C_{12/14}-Alkohol), das unter Verwendung von hydrophobiertem Hydrotalcit als Ethoxylierungskatalysator hergestellt wurde. Der als Ethoxylierungskatalysator verwendete hydrophobierte Hydrotalcit wurde folgendermaßen erhalten:

50 g Hydrotalcit (handelsübliche Qualität) wurden in 250 ml Isopropanol suspendiert und innerhalb von 30 Minuten mit 33,2 g Laurinsäure (Molverhältnis Hydrotalcit:Ölsäure 1 : 2) in 200 ml Isopropanol bei Raumtemperatur versetzt. Während des Erhitzens auf Rückflußtemperatur setzte eine CO₂-Entwicklung ein. Nach beendeter Gasentwicklung ließ man 1 bis 2 Stunden nachreagieren, abkühlen und filtrierte die Suspension. Der Filterkuchen wurde mit Isopropanol nachgewaschen und im Trockenschrank bei 105 °C und 100 hPa bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ausbeute 56,4 g; Laurinsäuregehalt ca. 26,4 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht; Carbonatgehalt: 6,9 Gew.-%. Zur Ethoxylierung wurde 1 mol C₁₂₋₁₄-Fettalkohol ("Lorol spezial"; Fa. Henkel/Düsseldorf) in einem Druckreaktor vorgelegt und mit dem hydrophobierten Hydrotalcit versetzt. Der Reaktor wurde mit Stickstoff gespült und 30 Minuten bei einer Temperatur von 100 °C evakuiert. Anschließend wurde die Temperatur auf 180 °C gesteigert und 4 mol Ethylenoxid bei einem Druck von 400 bis 500 kPa (4–5 bar) aufgedrückt. Nach Beendigung der Reaktion ließ man 30 Minuten nachreagieren. Das gewünschte Ethoxylat wurde nach dem Abfiltrieren des Katalysators erhalten.

c) Co-Emulgatoren (C)

Lanette 0: C_{16/18}-Fettalkohol; CTFA-Bezeichnung: Cetostearylalkohol ("Lanette 0"; Fa. Henkel/Düsseldorf)

d) nichtionische organische Verbindung (D)

Paraffin, dünnflüssig: (Fa. Wasserfuhr und Co.) Rilanit IPM: Isopropylmyristat ("Rilanit IPM"; Fa. Henkel/Düsseldorf)

Di-n-Octylether: ("Cetiol OE"; Fa. Henkel/Düsseldorf)

2. Test zur Ermittlung, ob ein gegebenes Siliconöl das Phänomen der Phaseninversion zeigt

Zur Herstellung der Testrezeptur mit einem Gehalt an

i) 45 Gew.-% des zu prüfenden Siliconöls,

ii) 10 Gew.-% C_{12/14} + 4 EO (NRE)

iii) 45 Gew.-% Wasser

wurden zunächst die Komponenten i), ii) und iii) gemischt und homogenisiert und dann erhitzt. Die Zusammensetzung der exemplarischen Testrezepturen T1 bis T7 ist Tabelle 1 zu entnehmen.

Unter Verwendung einer Leitfähigkeitsmeßbrücke (Fa. Radiometer, Kopenhagen) wurde die elektrische Leitfähigkeit der Emulsionen in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt. Zu diesem Zweck wurde die Emulsion zunächst auf + 20 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur zeigten die O/W-Emulsionen eine Leitfähigkeit von über 0,5 Millisiemens pro cm (mS/cm). Durch langsames Erwärmen mit einer Heizrate von ca. 0,5 °C/min, die mit Hilfe eines Temperatur-Programmebers in Verbindung mit einem Kryostaten gesteuert wurde, wurde ein Leitfähigkeitsdiagramm erstellt. Der Temperaturbereich, innerhalb welchem die Leitfähigkeit auf Werte unterhalb 0,01 mS/cm abfiel, wurde als Phaseninversions-Temperaturbereich notiert.

3. Herstellung der erfindungsgemäßen Emulsionen

Die Komponenten (A) bis (D) wurden gemischt, auf eine Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes der Mischung erwärmt und homogenisiert. Dann wurde die Schmelze unter Rühren in das Wasser, welches auf etwa die gleiche Temperatur erhitzt war, einemulgiert. Die Zusammensetzung der Emulsionen ist den Tabellen 2 und 3 zu entnehmen. Die Emulsionen wurden anschließend kurzzeitig (ca. 1 Minute) auf 95 °C erhitzt und dann rasch, d. h. mit einer Abkühlrate von ca. 2 °C pro Minute, unter Rühren auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Temperaturbereich, in dem bei einem gegebenen System das Phänomen der Phaseninversion auftrat, wurde durch Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit der Emulsionen in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt (vergl. unter Nr. 2).

4. Diskussion der Ergebnisse

Aus Tabelle 1 geht hervor, daß die Siliconöle Baysilon M 100, sowie DC 200 (100 mm²/s), DC 200 (50 mm²/s) und DC 200 (20 mm²/s) in Wasser und in Anwesenheit des nichtionischen Emulgators C_{14/14} + 4 EO (NRE) im gesamten Temperaturbereich bis 100 °C keine Phaseninversion zeigen (Spalten T2 bis T5). Dementsprechend handelt es sich bei diesen Siliconölen um Siliconöle (A), auf die das erfindungsgemäße Verfahren Anwendung finden kann. Die Spalten T1, T6 und T7 von Tabelle 1 sind andererseits Beispiele für Siliconöle, bei denen das Phänomen der Phaseninversion schon auftritt, ohne daß es einer weiteren Komponente (D) bedarf.

Tabelle 2 zeigt in Spalte VI, daß eine wäßrige Emulsion des Siliconöls Baysilon M 100 (Komponente A), Eumulgin B1 (Komponente B1) und Lanette 0 (Komponente C) keine Phaseninversion zeigt. Erst durch den weiteren Zusatz einer nichtionischen organischen Verbindung (D) entstehen Systeme, die dem PIT-Verfahren zugänglich sind; die Spalten B1 bis B3 sind somit Beispiele für das erfindungsgemäße Verfahren.

In Tabelle 3 sind Beispiele für Entschäumer-Zusammensetzungen mit den Komponenten (A) bis (D) zusammengestellt. Sämtliche nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Emulsionen B4 bis B7 waren stabil und niedrigviskos.

Tabelle 1
Test-Rezepturen

	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7
DC 556	45	-	-	-	-	-	-
Baysilon M 100	-	45	-	-	-	-	-
DC 200, 100 mm ² /s	-	-	45	-	-	-	-
DC 200, 50 mm ² /s	-	-	-	45	-	-	-
DC 200, 20 mm ² /s	-	-	-	-	45	-	-
DC 344	-	-	-	-	-	45	-
DC 345	-	-	-	-	-	-	45
C _{12/14} + 4 EO (NRE)	10	10	10	10	10	10	10
Wasser	45	45	45	45	45	45	45
PIT-Bereich [°C]							
a) untere Temperatur	28	-	-	-	-	28	29
b) obere Temperatur	37	-	-	-	-	36	39

Tabelle 2

PIT-Emulgierung von Systemen enthaltend die Komponenten (A) bis (D)

	V1	B1	B2	B3
Baysilon M 100	20	15	15	10
Eumulgin B1	4	4	4	4
Lanette O	3	3	3	3
Rilanit IPM	-	5	-	-
Di-n-Octylether	-	-	5	-
Paraffin, dünnflüssig	-	-	-	10
Wasser, dest.	73	73	73	73
PIT-Bereich [°C]				
a) untere Temperatur	-	69	86	64
b) obere Temperatur	-	75	97	74

Tabelle 3

PIT-Emulgierung von Entschäumer-Zusammensetzungen mit den Komponenten (A) bis (D)

	B4	B5	B6	B7
VP 1132	17,0	17,0	22,5	22,5
Baysilon AK 250	2,0	2,0	-	-
Eumulgin B1	2,5	2,0	2,0	2,7
Lanette O	1,0	1,5	1,5	2,0
Rilanit IPM	11,0	11,0	7,5	-
Di-n-Octylether	-	-	-	7,5
Wasser, dest.	66,5	66,5	66,5	65,3
PIT-Bereich [°C]				
a) untere Temperatur	70	60	63	79
b) obere Temperatur	98	95	69	93

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Öl-in-Wasser-Emulsionen von Siliconölen, dadurch gekennzeichnet, daß man

(A) 10 bis 90 Gew.-% eines Siliconöls, das in Wasser und in Gegenwart eines Anlagerungsproduktes von 4 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Kokosfettalkohol (C_{12/14}-Alkohol), das unter Verwendung von

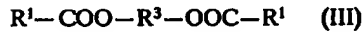
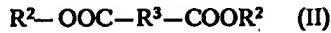
hydrophobiertem Hydrotalcit als Ethoxylierungskatalysator hergestellt wurde, kein Phaseninversions-Verhalten zeigt, mit

(B) 0,5 bis 30 Gew.-% eines nichtionischen Emulgators mit einem HLB-Wert von 8 bis 18 und

(C) 0 oder 0,1 bis 30 Gew.-% eines Co-Emulgators aus der Gruppe der linearen Fettalkohole mit 12 bis 22 C-Atomen oder der Partialester von Polyolen mit 3 bis 6 C-Atomen mit Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und

(D) 1 bis 50 Gew.-% einer Siliconöl-freien nichtionischen organischen Verbindung, die mindestens einen Alkylrest mit 6 bis 22 C-Atomen enthält und ausgewählt ist aus der Gruppe

d1) der Mono- und/oder Diester der allgemeinen Formeln (I), (II) und (III)



worin R^1 eine Alkylgruppe mit 8 bis 22 C-Atomen und R^2 eine Alkylgruppe mit 3 bis 22 C-Atomen und R^3 Alkylengruppen mit 2 bis 16 C-Atomen bedeuten und die mindestens 11 und höchstens 40 C-Atome enthalten,

d2) der Ester von drei- und mehrwertigen Alkoholen mit insgesamt 27 bis 69 C-Atomen,

d3) der Dialkylether der allgemeinen Formel (IV)



worin die Reste R^4 und R^5 unabhängig voneinander eine Alkylgruppe mit 8 bis 22 C-Atomen bedeuten, wobei die Alkylgruppen gesättigt oder ungesättigt, geradkettig oder verzweigt sein können, mit der Maßgabe, daß die Gesamtzahl der C-Atome pro Ethermolekül im Bereich von 16 bis 36 liegt,

d4) der flüssigen Kohlenwasserstoffe mit 5 bis 30 C-Atomen,

d5) der Guerbet-Alkohole der allgemeinen Formel (V)



worin die Reste R^6 und R^7 unabhängig voneinander eine Alkylgruppe mit 6 bis 12 C-Atomen bedeuten, mit der Maßgabe, daß die Gesamtzahl der C-Atome pro Alkoholmolekül im Bereich von 16 bis 24 liegt,

in Gegenwart von 8 bis 85 Gew.-% Wasser bei einer Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes des Gemisches aus den Komponenten (A) bis (D) emulgiert und die Emulsion auf eine Temperatur innerhalb oder oberhalb des Phaseninversions-Temperaturbereichs erhitzt — oder die Emulsion bei dieser Temperatur herstellt — und dann die Emulsion auf eine Temperatur unterhalb des Phaseninversionstemperaturbereichs abkühlt und gegebenenfalls mit Wasser weiter verdünnt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Siliconöl (A) ein lineares Silicon einsetzt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Siliconöl (A) Polydimethylsiloxan einsetzt.

4. Verwendung der nach einem der Ansprüche 1 bis 3 hergestellten Emulsionen in Haut- und Körperpflegemitteln, Schmiermitteln, Antischaummitteln oder Textil- und Faserhilfsmitteln.

- Leerseite -